

明 細 書

導電性パターン形成方法

技 術 分 野

- 5 本発明は、新規な導電性パターン形成方法に関する。

背 景 技 術

- 従来、露光技術を利用したリソグラフィとして、例えばプラスチック基材、無機質基材等に導電性パターンを形成する方法が、配線板、ディスプレイパネル等に利用されている。

- 上記導電性パターン形成方法として、例えば、不飽和二重結合含有感光性化合物、導電性金属微粒子、重合開始剤及びガラスフリットを含有するネガ型感光性ペースト組成物を、基材に塗布して感光性導電性被膜を形成したのち、その表面から可視光線を照射して照射部を硬化させ、次いで非照射部の未硬化導電性被膜を現像処理により除去することにより目的の導電性パターンを得た後、焼成する方法が知られている（特開平 9 - 3 0 4 9 2 3 号公報）。

- しかしながら、上記方法には、感光性導電性被膜に可視光線を照射したときの膜の硬化の程度が、膜の表面と内部とで異なり、現像工程において、硬化の程度が高い膜表面部分から硬化の程度が低い基材方向に向かって、膜がより多く溶解除去されるため、導電性パターンの精度が低下するという欠点があった。これを、模式図を用いて説明すると、上記方法により、形成される導電性パターン被膜の断面は、F i g . 2 (a) に示されるように、基材方向に向かってより多く除去された形状となり、F i g . 2 (b) に示すように、これを焼成した場合のパターン被膜に歪みがあり、得られる配線回路等の精度が劣ることになる。F i g . 2 において、1 は基材を、2 は焼成前の導電性パターン被膜を、3 は焼成後の導電性パターン被膜を、それぞれ示す。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、新規な導電性パターン形成方法を提供することにある。

本発明は、以下の導電性パターン形成方法を提供するものである。

1. (1 a) 基材上に、導電性粉末を含有するポジ型感エネルギー線性ペースト組成物を塗装し、乾燥して、ポジ型感エネルギー線性被膜を形成する工程、
- 5 (2 a) 該被膜上に、所望のパターンが得られるように活性エネルギー線又は熱線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、
- (3 a) 次いで、照射部の被膜を現像処理により除去して、導電性パターン被膜を形成する工程を含む導電性パターン形成方法。
2. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型可視光線感光性ペースト組成物である上記項 1 に記載の方法。
- 10 3. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型紫外線感光性ペースト組成物である上記項 1 に記載の方法。
4. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型感熱性ペースト組成物である上記項 1 に記載の方法。
- 15 5. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、更に熱により融着する無機粉末を含有しており、且つ、工程 (3 a) の後に、焼成を行う上記項 1 に記載の方法。
6. 熱により融着する無機粉末が、ガラスフリットである上記項 5 に記載の方法。
- 20 7. (1 b) 導電性粉末を含有するポジ型感エネルギー線性ペースト組成物を、離型性フィルム表面に塗装し、乾燥して、ポジ型感エネルギー線性被膜を有するドライフィルムを得る工程、
- (2 b) 基材上に、上記フィルムを、ポジ型感エネルギー線性被膜面が面接するように、重ねてポジ型感エネルギー線性被膜を形成し、離型性フィルムを剥離する工程、
- 25 (3 b) 該被膜上に、所望のパターンが得られるように活性エネルギー線又は熱線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、
- (4 b) 次いで、照射部の被膜を現像処理により除去して、導電性パターン被膜を形成する工程を含む導電性パターン形成方法。

8. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型可視光線感光性ペースト組成物である上記項7に記載の方法。

9. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型紫外線感光性ペースト組成物である上記項7に記載の方法。

5 10. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型感熱性ペースト組成物である上記項7に記載の方法。

11. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、更に熱により融着する無機粉末を含有しており、且つ、工程(4b)の後に、焼成を行う上記項7に記載の方法。

10 12. 熱により融着する無機粉末が、ガラスフリットである上記項11に記載の方法。

13. (1c) 導電性粉末を含有するポジ型感エネルギー線性ペースト組成物を、離型性フィルム表面に塗装し、乾燥して、ポジ型感エネルギー線性被膜を有するドライフィルムを得る工程、

15 (2c) 基材上に、上記フィルムを、ポジ型感エネルギー線性被膜面が面接するように、重ねてポジ型感エネルギー線性被膜を形成する工程、

(3c) 該被膜上に、所望のパターンが得られるように活性エネルギー線又は熱線を、マスクを介して又は介さず直接に、離型性フィルムを通して、照射する工程、

20 (4c) 次いで、離型性フィルムを剥離した後、照射部の被膜を現像処理により除去して、導電性パターン被膜を形成する工程を含む導電性パターン形成方法。

14. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型可視光線感光性ペースト組成物である上記項13に記載の方法。

15 15. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型紫外線感光性ペースト組成物である上記項13に記載の方法。

16. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型感熱性ペースト組成物である上記項13に記載の方法。

17. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、更に熱により融着する無機粉末を含有しており、且つ、工程(4c)の後に、焼成を行う上記項13に

記載の方法。

18. 熱により融着する無機粉末が、ガラスフリットである上記項17に記載の方法。

本発明者は、前記従来技術の欠点を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、導電性
5 粉末及び必要に応じて熱により融着する無機粉末を含有するポジ型感エネルギー
線性ペースト組成物を、導電性パターン形成用として用いることにより、上記欠
点が解消できることを見出した。

即ち、本発明方法において、ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物の被膜を、
感エネルギー線で照射した場合は、該被膜の分解の程度が膜の表面と内部とで異
10 なり、現像工程において、分解の程度が低い基材近傍部分から分解の程度が高い
被膜表面方向に向かって、膜がより多く溶解除去されるため、導電性パターンの
精度に優れている。これを、模式図を用いて説明すると、形成される導電性パタ
ーン被膜の断面は、Fig. 1 (a) に示されるように、被膜の表面方向に向か
ってより多く除去された形状となり、Fig. 1 (b) に示すように、これを焼
15 成した場合のパターン被膜に歪みがなく、得られる配線回路等の精度に優れる。
Fig. 1 において、1 は基材を、2 は焼成前の導電性パターン被膜を、3 は焼
成後の導電性パターン被膜を、それぞれ示す。

上記本発明は、かかる新知見に基づいて、完成されたものである。

20 ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物

本発明方法で用いるポジ型感エネルギー線性ペースト組成物は、公知のポジ型
感エネルギー線性組成物において、導電性粉末を含有させてペースト状としたも
のである。

上記ペースト組成物で使用する導電性粉末としては、従来から公知の導電性材
25 料の粉末を使用することができる。導電性材料としては、例えば、銀、銅、鉄、
マンガン、ニッケル、アルミニウム、コバルト、クロム、鉛、亜鉛、ビスマス、
ITO等の金属類、これらの1種以上の合金類、これらの酸化物等が挙げられる。
また、これらの導電性材料を、絶縁材料表面にコーティング又は蒸着したものも
使用できる。更に、導電性粉末としては、導電性を有するものであれば金属以外

更に、導電性粉末として、アンチモンをドーピングした二酸化スズ粉末も使用できる。これは、半導性物質である二酸化スズをアンチモンによりドーピングすることにより電子のドナーレベルを形成し、導電性を高めたものである。このものとしては、アンチモンをドーピングした二酸化スズ粉末単品又はこれを他の無機物質に被覆した被覆品が挙げられる。アンチモンをドーピングした二酸化スズを被覆させるために使用する他の無機物質としては、例えば、酸化チタン、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、硫酸バリウム、マイカ、シリカ等が挙げられる。

導電性粉末の使用割合は、組成物中 10～90 重量%、好ましくは 50～80 重量%である。

15 本発明ペースト組成物で使用する熱により融着する無機粉末としては、例えば、ガラスフリットを挙げることができる。ガラスフリットを用いることにより、組成物の被膜と基材特にガラス基材との密着性を向上させることができる。

ガラスフリットの平均粒子径としては、通常、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である
25 のが適当である。該平均粒子径は、好ましくは、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

ガラスフリットの使用割合は、組成物中、1～10重量%であることが好ましい。プラズマディスプレイのガラス電極等の低抵抗化を図るには、ガラスフリットの量が低いほうが好ましいが、1重量%以下では、電極膜とガラス基板との強固な接着強度が得られにくい。一方、ガラスフリットは電気絶縁性であるので、

含有量が10重量%を越えると電極等の抵抗が増大するので好ましくない。ガラスフリットの使用割合は、組成物中、1～5重量%であることがより好ましい。

- 導電性粉末及び必要に応じて熱により融着する無機粉末を含有せしめるポジ型感エネルギー線性組成物としては、該組成物から形成される被膜が、紫外線、可視光線、熱線等のエネルギー線の照射により照射部分が分解して、現像液に対する溶解性が変化することにより、レジストパターン被膜を形成することができるものであれば、従来から公知のものを特に制限なしに使用することができる。

- 上記ポジ型感エネルギー線性組成物としては、例えば、有機溶剤系ポジ型感光性樹脂組成物、水性ポジ型感光性樹脂組成物等のポジ型感光性樹脂組成物；有機溶剤系ポジ型感熱性樹脂組成物、水性ポジ型感熱性樹脂組成物等のポジ型感熱性樹脂組成物等が挙げられる。

ポジ型感光性組成物

- 導電性粉末等を含有せしめるポジ型感光性組成物としては、例えば、樹脂、光酸発生剤及び光増感剤を含有する可視光線感光性組成物、樹脂及び光酸発生剤を含有する紫外線感光性組成物等を使用できる。これらの組成物は、光により光酸発生剤が分解して発生した酸により、樹脂が分解等して、樹脂の極性、分子量等が変化し、これによりアルカリ性又は酸性の水性現像液に対して溶解性を示すようになるものである。また、これらの組成物には、必要に応じて、更に現像液に対する溶解性を調整するその他の樹脂等を配合することができる。

- ポジ型感光性樹脂組成物の具体例としては、例えば、イオン形成基を有するアクリル樹脂等の基体樹脂にキノンジアジドスルホン酸類をスルホン酸エステル結合を介して結合させた樹脂を主成分とする組成物、即ち照射光によりキノンジアジド基が光分解してケテンを経由してインデンカルボン酸を形成する反応を利用したナフトキノンジアジド感光系組成物；加熱によりアルカリ性現像液や酸性現像液に対して不溶性の架橋被膜を形成し、更に光線照射により酸基を発生する光酸発生剤により架橋構造が切断されて照射部がアルカリ性現像液や酸性現像液に対して可溶性となるメカニズムを利用したポジ型感光性組成物等が代表的なものとして挙げられる。

5 て照射部が現像液に対して可溶性となるメカニズムを利用したポジ型感光性組成物としては、特開平6-295064号公報、特開平6-308733号公報、特開平6-313134号公報、特開平6-313135号公報、特開平6-313136号公報、特開平7-146552号公報等に記載されたものを使用できる。

10 塩基性化合物で中和させて、アニオン型水性樹脂組成物として使用することができる。また、該樹脂に塩基性基を持たせることにより、酸などの酸性化合物で中和させて、カチオン型水性樹脂組成物として使用することができる。

15 ～600mg KOH/gの範囲のものが好ましい。酸価が約10mg KOH/gを下回るとアルカリ性現像液の処理による導電性被膜層の脱層性が劣り解像度に優れたパターンが形成できないといった欠点があり、一方酸価が約700mg KOH/gを上回ると逆に導電性被膜層が余分な箇所まで脱層されるので解像度に優れたパターンが形成できないといった欠点があるので好ましくない。

20 光酸発生剤は、露光により酸を発生する化合物であり、この発生した酸を触媒として、樹脂を分解させるものであり、従来から公知のものを使用することができる。このものとしては、例えば、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、セレンニウム塩等のオニウム塩類；鉄－アレン錯体、ルテニウム－アレン錯体、シラノール－金属キレート錯体等の錯体類；トリアジン

25 化合物；ジアジドナフトキノン化合物；スルホン酸エステル；スルホン酸イミドエステル；スルホニルオキシイミド系化合物；ハロゲン系化合物等を使用することができる。また、これら以外に、特開平7-146552号公報、特願平9-289218号に記載の光酸発生剤も使用することができる。これらの光酸発生剤の内、スルホニルオキシイミド系化合物等が好ましい。また、ミドリ化学社製の「NAI-10

5) (商品名、N-トリフルオロメチルスルホニルオキシ-1, 8-ナフチルイミド) が、特に好ましい。

光酸発生剤は、前記樹脂との混合物として使用しても、樹脂に結合させて使用しても構わない。光酸発生剤の使用割合は、樹脂100重量部に対して約0.1～40重量部、特に約0.2～20重量部の範囲であるのが好ましい。

- 5 光増感剤としては、従来から公知の光増感色素を使用することができる。このものとしては、例えば、チオキサンテン系、キサンテン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアニン系、クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、メロシアニン系、フマリン系、ボレート系等の増感色素が挙げられる。これらのものは1種又は2種以上組み合わせて使用することができる。

- クマリン系光増感色素としては、例えば、3-置換クマリン系、3, 4-置換クマリン系、ケトクマリン系等の増感色素が挙げられる。クマリン系光増感色素としては、日本感光色素社製の「NKX-1595」(商品名、(10, 12-Bebzithiazolyl)-2, 3, 6, 7-tetrahydro-1, 1, 7, 7-tetramethyl 1H, 5H, 11H, -[1] benzopyrano [6, 7, 8-ij] quinoliz in-11-one) が好ましい。

- ボレート系光増感色素としては、例えば、特開平5-241338号公報、特開平7-5685号公報及び特開平7-225474号公報等に記載のものが挙げられる。ボレート系光増感色素としては、ジピロメテンホウ素錯化合物が、好ましい。

光増感剤の使用割合は、樹脂100重量部に対して、約0.1～40重量部、特に約0.2～20重量部の範囲であるのが好ましい。

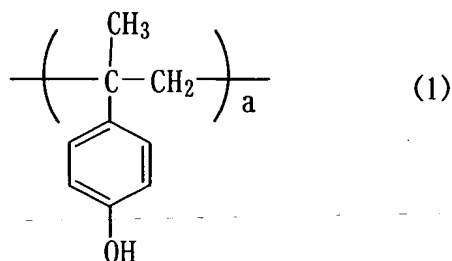
ポジ型感熱性組成物

- 25 導電性粉末等を含有せしめるポジ型感熱性組成物としては、従来から公知の組成物、例えば、感熱用樹脂、エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物及び熱酸発生剤を含有してなるポジ型感熱性樹脂組成物が使用できる。好ましい組成物として、例えば、特開平12-187326号公報に記載されたポジ型感熱性樹

脂組成物が挙げられる。

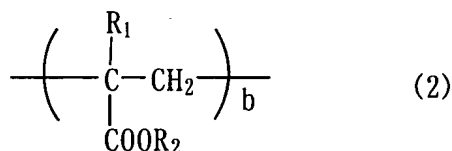
該公報の組成物は、感熱用樹脂、エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物及び熱酸発生剤を含有してなるポジ型感熱性樹脂組成物において、感熱用樹脂として、下記共重合体を用いるものである。

5 化学式（１）



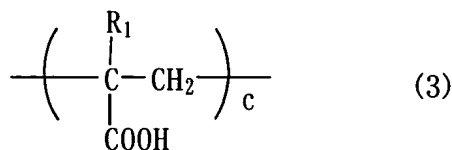
10

で表される構成単位、化学式（２）



- 15 （式中、 R_1 は水素又はメチル基、 R_2 は炭素数１～６の直鎖若しくは分岐の無置換アルキル基又は炭素数１～６の直鎖若しくは分岐の置換アルキル基を示す。）

で表される構成単位、及び化学式（３）



20

（式中、 R_1 は水素又はメチル基を示す。）で表される構成単位を有し、各構成単位のモル比が、 $a = 0.05 \sim 0.7$ 、 $b = 0.15 \sim 0.8$ 及び $c = 0.01 \sim 0.5$ であり、且つ $a + b + c = 1$ である、共重合体。

- 25 上記共重合体において、化学式（２）で示される構成単位の R_2 は、炭素数１～６の直鎖若しくは分岐の無置換アルキル基又は炭素数１～６の直鎖若しくは分岐のヒドロキシ置換アルキル基であることが好ましい。

化学式（２）で示される構成単位の R_2 は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基又は２-ヒドロキシエチル基であることが好ましい。

5

10

15

て使用することができる。

20

ビニルエーテル基としては、式 $-R'-O-CH=CH_2$

25

該エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノール樹脂などのポリフェノール化合物や、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどのポリオール類と

クロロエチルビニルエーテルなどのハロゲン化アルキルビニルエーテルとの縮合物等が挙げられる。特に、上記ポリフェノール化合物とハロゲン化アルキルビニルエーテルとの縮合物が、エッチング耐性、形成されるパターンの精度等の観点から好適である。また、上記エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物において、上記した不飽和エーテル基を1分子中に約1～4個、好ましくは2～4個と1分子中に1個以上のウレタン結合を有するエーテル結合含有オレフィン性ポリウレタン系不飽和化合物も使用することができる。

前記共重合体とエーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物との使用割合は、両者の合計重量に対して、通常、共重合体が0.5～50重量%で、エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物が99.5～50重量%であるのが適当である。

熱酸発生剤は、赤外線等の熱線照射により該熱酸発生剤が分解して酸を発生し、この発生した酸を触媒として、上記共重合体と上記オレフィン性不飽和化合物との反応により架橋したレジスト被膜を分解させることにより、現像可能とするものであり、従来から公知のものを使用することができる。

熱酸発生剤として用いられる化合物としては、例えば、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレニウム塩及びヨードニウム塩等のオニウム塩；アリールナフトキノンジアジド-4-スルホネート類；ジアゾニウム系化合物；ハロゲン系化合物；有機金属／有機ハロゲンの組み合わせ；強酸、例えばトルエンスルホン酸のベンゾインエステル及びo-ニトロベンジルエステル；並びに米国特許番号4,371,605号に記載されるN-ヒドロキシアミド類及びN-ヒドロキシイミドスルホネート類が含まれる。

熱酸発生剤の他の有効なものとしては、正対イオンとして芳香族オニウム酸発生剤を有するアニオン基が付加しているオリゴマー類およびポリマー類が含まれる。このポリマー類の例には、米国特許番号4,661,429号に記載されているポリマー類が含まれる。

また、熱酸発生剤としては、ヘキサフルオロアンチモン酸3-(9-アントラセニル)プロピルジフェニルスルホニウムが使用できる。この化合物は、アントラセンとスルホニウム塩とが、3個の炭素から成る鎖で結合している。更に、ジフェニルヨードニウムトリレート、ベンゾイントシレート、ヘキサフルオロアン

チモン酸トリアリールスルホニウム、及びN-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-1, 8-ナフタレンジカルボキシイミドも使用できる。

更に、熱酸発生剤として、例えば、鉄-アレン錯体、ルテニウム-アレン錯体、シラノール-金属キレート錯体、トリアジン化合物、ジアジドナフトキノン化合物、スルホン酸エステル、スルホン酸イミドエステル等を使用することができる。

熱酸発生剤の使用割合は、上記共重合体と上記オレフィン性不飽和化合物の合計量100重量部に対して約0.1~40重量部、特に約0.2~20重量部の範囲であるのが好ましい。

10 ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物の調製及び塗装方法

本発明方法で用いるポジ型感エネルギー線性ペースト組成物は、通常、前記の各ポジ型感エネルギー線性組成物に、導電性粉末及び必要に応じて熱により融着する無機粉末を含有させてペースト状とすることにより、調製できる。

上記ペースト組成物には、必要に応じて、更に、着色剤、充填剤、添加剤等を含有することができる。着色剤としては、カーボンブラックなどの着色顔料、染料等を挙げることができる。

上記ペースト組成物が有機溶剤型である場合には、各構成成分を、有機溶剤に溶解又は分散して、ペースト状とすることにより得られる。有機溶剤としては、ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、芳香族炭化水素類、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類などを使用できる。上記ペースト組成物の固形分は、通常、10~90重量%であるのが好ましく、50~80重量%であるのがより好ましい。

また、上記ペースト組成物が水性である場合は、各構成成分を、水に溶解又は分散して、ペースト状とすることにより得られる。ポジ型感光性樹脂組成物又は感熱性樹脂組成物の水溶化又は水分散化は、通常、各組成物中に含まれる樹脂が有するカルボキシル基又はアミノ基をアルカリ又は酸で中和することによって行われる。上記ペースト組成物の固形分は、通常、10~90重量%であるのが好ましく、50~80重量%であるのがより好ましい。

ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物を基材に塗装する方法としては、例え

次いで、必要に応じてセッティングを行った後、約50～130℃程度の温度で乾燥することによりペースト組成物の被膜を得ることができる。

更に、上記ポジ型感光エネルギー線性ペースト組成物を、成形し、乾燥して、得られる成形体を、そのまま感光性の基材として使用することもできる。この成形体が平板状である場合、その厚さとしては、約100 μ m～10mm、特に約200 μ m～5mmの範囲が好ましい。

本発明の導電性パターン形成方法（a）は、（1 a）基材上に、導電性粉末を含有するポジ型感エネルギー線性ペースト組成物を塗装し、乾燥して、ポジ型感エネルギー線性被膜を形成する工程、

(3 a) 次いで、照射部の被膜を現像処理により除去して、導電性パターン被膜を形成する工程を含む。

上記ポジ型感光エネルギー線性ペースト組成物としては、導電性粉末及び必要に応じて熱により融着する無機粉末を含有する液状の水性組成物又は有機溶剤系組成物を使用できる。

上記基材としては、特に制限なしに、所望の基材を選択することができる。該基材としては、例えば、ガラス基材、導電性金属蒸着基板、セラミック基板、プラスチック基板等が挙げられる。導電性金属蒸着基板としては、例えば、ITO基板、アルミニウム板、クロム板等を挙げることができる。

- 5 ペースト組成物の塗装方法としては、例えば、ローラー、ロールコーター、スピncerコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピン塗装等の方法を挙げることができる。

- 乾燥は、塗装後、必要に応じてセッティングした後、加熱することにより行われる。加熱条件は、通常、50～130℃、特に80～120℃で、5～60分
10 間、特に10～30分間であるのが好ましい。これにより、ポジ型感エネルギー線性被膜が形成される。

ポジ型感エネルギー線性被膜層の厚みは、基材や塗装法によって異なるが、ブラックマトリックス等の塗装や印刷で塗装する場合には、約1～100μm、特に約2～80μmであるのが好ましい。

- 15 工程(2a)は、工程(1a)で形成された被膜上に、所望のパターンが得られるように活性エネルギー線又は熱線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程である。

- 活性エネルギー線の光源としては、特に制限されず、例えば、超高压、高压、中压、低压の水銀灯、ケミカルランプ灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、タングステン灯等が使用できる。また、可視光領域に発振線を持つ各種レーザー、例えば、アルゴンレーザー(488nm)、YAG-SHGレーザー(532nm)等を使用することができる。また、紫外線領域に発振性を持つ各種レーザー、例えば、UVレーザー(351～364nm)等も使用できる。

- 25 活性エネルギー線の照射量は、 $10^{-1} \sim 10^3 \text{ mJ/cm}^2$ 程度が好ましく、 $1 \sim 10^3 \text{ mJ/cm}^2$ がより好ましい。

また、熱線としては、例えば、赤外線レーザーが使用できる。赤外線の照射量は、 $10 \sim 100,000 \text{ mJ/cm}^2$ 程度が好ましく、 $100 \sim 50,000 \text{ mJ/cm}^2$ 程度がより好ましい。

像時間10秒～20分程度、好ましくは15秒～15分程度吹き付けや浸漬することが望ましい。

本発明の導電性パターン形成方法(b)は、(1b)導電性粉末を含有するポジ型感エネルギー線性ペースト組成物を、離型性フィルム表面に塗装し、乾燥して、ポジ型感エネルギー線性被膜を有するドライフィルムを得る工程、

(2b)基材上に、上記フィルムを、ポジ型感エネルギー線性被膜面が面接するように、重ねてポジ型感エネルギー線性被膜を形成し、離型性フィルムを剥離する工程、

(3b)該被膜上に、所望のパターンが得られるように活性エネルギー線又は熱線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、

(4b)次いで、照射部の被膜を現像処理により除去して、導電性パターン被膜を形成する工程を含む。

工程(1b)は、導電性粉末を含有するポジ型感エネルギー線性ペースト組成物を、離型性フィルム表面に塗装し、乾燥して、ポジ型感エネルギー線性被膜を有するフィルムを得る工程である。

離型性フィルムとしては、従来からドライフィルム用として使用されているフィルムが使用できる。具体的には、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸エステル等の材質のフィルムを使用できる。また、フィルムは、光照射をフィルムを通してできることから、透明性を有することが好ましい。フィルムの膜厚は、通常、5～200 μ m程度、特に10～50 μ mが好ましい。

乾燥は、通常50～130℃、特に80～120℃で5～60分間、特に10～30分間が好ましい。

工程(2b)は、基材上に、工程(1b)で得たフィルムを、ポジ型感エネルギー線性被膜面が面接するように、重ねてポジ型感エネルギー線性被膜を形成し、離型性フィルムを剥離する工程である。

ポジ型感エネルギー線性被膜層の厚みは、通常、約1～100 μ m、特に約2～80 μ mであるのが好ましい。

工程(3b)及び(4b)は、前記工程(2a)及び(3a)と同様にして、

行うことができる。

また、本発明の導電性パターン形成方法（c）は、（1 c）導電性粉末を含有するポジ型感エネルギー線性ペースト組成物を、離型性フィルム表面に塗装し、乾燥して、ポジ型感エネルギー線性被膜を有するドライフィルムを得る工程、

- 5 （2 c）基材上に、上記フィルムを、ポジ型感エネルギー線性被膜面が面接するように、重ねてポジ型感エネルギー線性被膜を形成する工程、

（3 c）該被膜上に、所望のパターンが得られるように活性エネルギー線又は熱線を、マスクを介して又は介さず直接に、離型性フィルムを通して、照射する工程、

- 10 （4 c）次いで、離型性フィルムを剥離した後、照射部の被膜を現像処理により除去して、導電性パターン被膜を形成する工程を含む。

本発明方法（c）は、パターン形成後に、離型性フィルムを被膜面から剥離する以外は、前記方法（b）と同様である。

- 上記導電性パターン形成方法（a）、（b）又は（c）においては、ポジ型感
15 エネルギー線性ペースト組成物として、導電性粉末及び熱により融着する無機粉末を含有する組成物を使用し、且つ、工程（3 a）、（4 b）又は（4 c）の後に、更に焼成を行うことが好ましい。焼成条件としては、例えば、約300℃～800℃で約20～60分間が適当である。

- 上記焼成により、被膜中の樹脂成分を揮発させ、残りの導電性粉末やガラスフ
20 リット等の無機粉末の融着・熔融等により、強固に接着した導電性パターン被膜を形成することができる。

焼成後に、最終的に形成された導電性パターン被膜は、体積固有抵抗が $10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるのが好ましい。

- 本発明方法によって形成された導電性パターン被膜は、例えば、ブラックマト
25 リックス用導電性パターン、カラーフィルター用導電性パターン、各種表示パネルの導電性パターン、プラスチック基板、ビルドアップ用基板等に設けられる導電性パターンなどに利用できる。

また、上記本発明の方法を組み合わせることによって、例えば透明電極パターン層の表面の全体又は一部に黒色導電性被膜層、銀導電性被膜層が積層されたプ

図面の簡単な説明

10

発明を実施するための最良の形態

製造例 1

15 水性ポジ型感光性アニオン型ペースト組成物Aの製造

テトラヒドロフラン 200 部、P-ヒドロキシスチレン 65 部、n-ブチルアクリレート 28 部、アクリル酸 11 部及びアゾビスイソブチロニトリル 3 部の混合物を 100℃で 2 時間反応させて得られた反応物を、1500 cc のトルエン溶剤中に注ぎ込み、反応物を沈殿、分離した後、沈殿物を 60℃で乾燥して分子

20 量約 5,200、ヒドロキシフェニル基含有量 4.6 モル/kg の感光性樹脂を得た。次いで、この樹脂 100 部に、ジビニルエーテル化合物（ビスフェノール化合物 1 モルと 2-クロロエチルビニルエーテル 2 モルとの縮合物）60 部、

「NAI-105」（商品名、みどり化学（株）製、光酸発生剤）10部及び
「NKX-1595」（商品名、日本感光色素社製、クマリン系光増感色素）1.
25 5部の混合物100部（固形分）を加えて、感光液を得た。この感光液に、トリ
エチルアミン7部を加え、脱イオン水中で、混合攪拌し、分散して水分散樹脂液
（固形分15%）を得た。

得られた水分散樹脂液の固形分 100 部当たり、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の銀粉 660 部及びガラスフリット (PbO 60%、 B_2O_3 20%、 SiO_2 15%及び

製造例 2

5 上記製造例 1 における感光液を、ジエチレングリコールジメチルエーテル溶媒に溶解して有機溶剤樹脂溶液（固形分 30 %）を得た。

得られた溶液の固形分 100 部当たり、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の銀粉 660 部及びガラスフリット (PbO 60%、 B_2O_3 20%、 SiO_2 15%、 Al_2O_3 5% の平均粒径 $1.6\ \mu\text{m}$ の粉体) 33 部を加えた後、ペブルミルで顔料分散を行

10 い、感光性銀ペースト組成物 B を得た。

有機溶剤系ポジ型感熱性ペースト組成物Cの製造

攪拌機、温度計、冷却管及び内容積500mlの滴下漏斗を装着した、内容積1,000mlの4ッロフラスコに、テトラヒドロフラン200mlを入れ、攪拌下にウォーターバスにより外温を80℃に上げ還流させた。

別に、1, 0 0 0 m l の三角フラスコに、2-エチルヘキサノール溶液より結晶化させて精製した4-(1-メチルエテニル)フェノール134. 2 g (1. 0 0 モル)、蒸留精製したアクリル酸メチル143. 8 g (1. 6 7 モル) 及びアクリル酸48. 3 g (0. 6 7 モル)、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル16. 4 g (0. 1 0 モル)、および溶媒としてテトラヒドロフラン200 m l を加えて、攪拌溶解させて、モノマー溶液を得た。

このモノマー溶液を滴下漏斗に移し、上記４ツロフラスコに還流状態が続く程度の速度で滴下した。重合反応初期の内温は72℃であったが、重合途中で内温は上昇し、8時間後は80℃であった。攪拌を続けながらウォーターバスを外し、2時間かけて室温（25℃）まで冷却した後、重合反応液を5リットルのビーカー中のn-ヘキサン2リットルに入れて、生成したポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーを濾過・分離した後、再度テトラヒドロフラン400mlに溶かし、n-ヘキサン2リットル中に入れ、固体を析出させた。この濾過・分離・析出操作を更に2回繰り返した。最後の濾過・分離後、100mmHg、100℃で2

時間減圧乾燥し、320.4 gの白色の共重合体を得た。

得られた共重合体は、 ^1H -NMR分析、 ^{13}C -NMR分析、および元素分析の結果より、前記の化学式(1)、化学式(2)及び化学式(3)で示される各構成単位の組成比が $a=0.34$ 、 $b=0.48$ 及び $c=0.18$ であり、原料の
5 仕込み比とほぼ同じ組成比であった。また、この共重合体をポリスチレンを標準とするGPC分析した結果、その重量平均分子量(M_w)は10,000であり、そして分子量分散度(M_w/M_n)は1.94であった。

得られた共重合体をジエチレングリコールジメチルエーテル又は2-ヘプタノンの各溶剤に溶解したところ、この共重合体はいずれの溶媒にも、50%の濃度
10 迄溶解した。得られた共重合体をジエチレングリコールジメチルエーテルに10%濃度に溶解後、乾燥膜厚が $1\mu\text{m}$ になるように石英板上にスピンコーターを用いて塗布し、 120°C で10分間加熱し被膜を形成させた。これを可視分光光度計により350nmにおける透過率を測定したところ、透過率は98%以上であった。

15 また、示差走査型熱量計によりガラス転移点を測定したところ、 125°C であった。更には、示差熱天秤計により熱安定性を測定したところ、 200°C 以上まで安定だった。

得られた共重合体(固形分)100g、ジビニルエーテル化合物(ビスフェノール化合物1モルと2-クロロエチルビニルエーテル2モルとの縮合物)60g
20 及び熱酸発生剤のN-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-1,8-ナフタレンジカルボキシイミド10gを、ジエチレングリコールジメチルエーテル溶剤に溶解して、50重量%の感熱性樹脂組成物を得た。

上記組成物溶液の固形分100部当たり、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の銀粉660部及び
25 ガラスフリット(PbO 60%、 B_2O_3 20%、 SiO_2 15%、 Al_2O_3 5%の平均粒径 $1.6\mu\text{m}$ の粉体)33部を加えた後、ペブルミルで顔料分散を行い、感熱性銀ペースト組成物Cを得た。

製造例4

ポジ型ドライフィルム(I)の製造

厚さ $50\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に、前記ペースト

組成物Aを、乾燥膜厚が $20\text{ }\mu\text{m}$ になるようにローラー塗装し、セッティングした後 120°C で10分間加熱、乾燥して、ポジ型ドライフィルム(I)を得た。

製造例5

ポジ型ドライフィルム(II)の製造

- 5 厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に、前記ペースト組成物Bを、乾燥膜厚が $20\text{ }\mu\text{m}$ になるようにローラー塗装し、セッティングした後 120°C で10分間加熱、乾燥して、ポジ型ドライフィルム(II)を得た。

実施例1

- 10 透明なガラス板($200\times 200\times 1.1\text{ mm}$)上にライン(パターン幅)／スペース= $100\text{ }\mu\text{m}/20\text{ }\mu\text{m}$ のストライプ状にパターンニングされた透明電極を表面に有する基板の表面全体に、前記ペースト組成物Aをスピンコートにて塗布し、 120°C で10分間予備乾燥させて膜厚約 $5\text{ }\mu\text{m}$ のポジ型感光性導電性被膜Aを形成した。

- 15 次いで、導電性被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、アルゴンレーザー(発振線 488 nm) $70\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を、ライン／スペース= $50\text{ }\mu\text{m}/100\text{ }\mu\text{m}$ になるように直接導電性被膜表面から照射し露光した。これを 120°C で10分間加熱した後、アルカリ性現像液a(0.25%炭酸ナトリウム水溶液)に 25°C で60秒間浸漬し現像処理して、照射部を除去した。

- 20 次に、 450°C で30分間放置後、昇温させ 575°C で30分間焼成して、導電性パターンが形成された基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電性被膜(電極膜)の体積固有抵抗は $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下で良好であった。

実施例2

- 25 実施例1と同様にして、上記ガラス板に、前記ペースト組成物Bを塗布、乾燥して、ポジ型感光性導電性被膜Bを形成した。

次いで、導電性被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、アルゴンレーザー(発振線 488 nm) $20\text{ mJ}/\text{cm}^2$ を、ライン／スペース= $50\text{ }\mu\text{m}/100\text{ }\mu\text{m}$ になるように直接導電性被膜表面から照射し露光した。これを 120°C で10分間加熱した後、前記アルカリ性現像液aに 25°C で60秒間浸漬し現

像処理して、照射部を除去した。

- 次に、450℃で30分間放置後、昇温させ575℃で30分間焼成して、導電性パターンが形成された基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電性被膜（電極膜）の体積固有抵抗は $10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下で良好であった。

実施例 3

前記ガラス板に、ドライフィルム（I）の感光性被膜面が面接するように、重ねてポジ型感光性導電性被膜を形成し、次いでポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。

- 10 次いで、導電性被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、アルゴンレーザー（発振線488nm）70mj/cm²を、ライン/スペース=50μm/100μmになるように直接導電性被膜表面から照射し露光した。これを120℃で10分間加熱した後、前記アルカリ性現像液aに25℃で60秒間浸漬し現像処理して、照射部を除去した。
- 15 次に、450℃で30分間放置後、昇温させ575℃で30分間焼成して、導電性パターンが形成された基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電性被膜（電極膜）の体積固有抵抗は $10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下で良好であった。

実施例 4

- 20 前記ガラス板に、ドライフィルム（II）の感光性被膜面が面接するように、重ねてポジ型感光性導電性被膜を形成し、次いでポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。

- 次いで、導電性被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、アルゴンレーザー（発振線488nm）20mj/cm²を、ライン/スペース=50μm/100μmになるように直接導電性被膜表面から照射し露光した。これを120℃で10分間加熱した後、前記アルカリ性現像液aに25℃で60秒間浸漬し現像処理して、照射部を除去した。

次に、450℃で30分間放置後、昇温させ575℃で30分間焼成して、導電性パターンが形成された基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、ス

ペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電性被膜（電極膜）の体積固有抵抗は $10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下で良好であった。

実施例 5

実施例 1 と同様にして、前記ガラス板に、前記ペースト組成物 C を塗布、乾燥
5 して、ポジ型感熱性導電性被膜 C を形成した。

次いで、導電性被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、赤外線レーザー 20, 000 mJ / cm² を、ライン / スペース = 50 μm / 100 μm になるように直接導電性被膜表面から照射し露熱した。これを 120℃ で 10 分間加熱した後、前記アルカリ性現像液 a に 25℃ で 60 秒間浸漬し現像処理して、照
10 射部を除去した。

次に、450℃ で 30 分間放置後、昇温させ 575℃ で 30 分間焼成して、導電性パターンが形成された基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電性被膜（電極膜）の体積固有抵抗は $10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下で良好であった。

15 本発明方法によれば、次のような顕著な効果が得られる。

(1) 本発明方法では、ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物の導電性被膜上に所望の導電性パターンが形成されるようにエネルギー線を照射し、その照射部を分解させ、現像して導電性パターンを形成させる。このために、現像処理されたパターン被膜は、被膜の表面よりも基材表面に近い内部の方が現像液により溶
20 解除去され難いので、Fig. 1 (a) のような断面の導電性パターン被膜が形成され、これを焼成したものは Fig. 1 (b) のような断面の導電性パターン被膜となる。そのために、得られる配線回路等の精度が良いといった効果が得られる。

(2) 本発明方法では、ポジ型ペースト組成物を用いているため、ネガ型ペースト組成物を用いた場合の酸素硬化阻害が起こらないので、導電性被膜の感エネルギー線性が充分であり、シャープなパターンが形成できる。

(3) 本発明方法では、導電性粉末や熱により融着する無機粉末を多く含有するペースト組成物を使用しているため、被膜中の樹脂量が少ないので焼成時に発生するガスが少なくなり、環境汚染の問題を起こさない。

請 求 の 範 囲

1. (1 a) 基材上に、導電性粉末を含有するポジ型感エネルギー線性ペースト組成物を塗装し、乾燥して、ポジ型感エネルギー線性被膜を形成する工程、
- 5 (2 a) 該被膜上に、所望のパターンが得られるように活性エネルギー線又は熱線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、
- (3 a) 次いで、照射部の被膜を現像処理により除去して、導電性パターン被膜を形成する工程を含む導電性パターン形成方法。
- 10 2. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型可視光線感光性ペースト組成物である請求項1に記載の方法。
3. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型紫外線感光性ペースト組成物である請求項1に記載の方法。
- 15 4. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型感熱性ペースト組成物である請求項1に記載の方法。
5. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、更に熱により融着する無機
- 20 粉末を含有しており、且つ、工程(3 a)の後に、焼成を行う請求項1に記載の方法。
6. 熱により融着する無機粉末が、ガラスフリットである請求項5に記載の方法。
- 25 7. (1 b) 導電性粉末を含有するポジ型感エネルギー線性ペースト組成物を、離型性フィルム表面に塗装し、乾燥して、ポジ型感エネルギー線性被膜を有するドライフィルムを得る工程、
- (2 b) 基材上に、上記フィルムを、ポジ型感エネルギー線性被膜面が面接するように、重ねてポジ型感エネルギー線性被膜を形成し、離型性フィルムを剥離す

(4b) 次いで、照射部の被膜を現像処理により除去して、導電性パターン被膜を形成する工程を含む導電性パターン形成方法。

8. 上記ポジ型感光エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型可視光線感光性ペースト組成物である請求項7に記載の方法。

10 9. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型紫外線感光性ペースト組成物である請求項7に記載の方法。

10. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型感熱性ペースト組成物である請求項7に記載の方法。

11. 上記ポジ型感光エネルギー線性ペースト組成物が、更に熱により融着する無機粉末を含有しており、且つ、工程（4b）の後に、焼成を行う請求項7に記載の方法。

20 12. 熱により融着する無機粉末が、ガラスフリットである請求項11に記載の方法。

13. (1c) 導電性粉末を含有するポジ型感光エネルギー線性ペースト組成物を、
離型性フィルム表面に塗装し、乾燥して、ポジ型感光エネルギー線性被膜を有する
25 ドライフィルムを得る工程、

(2c) 基材上に、上記フィルムを、ポジ型感光エネルギー線性被膜面が面接するように、重ねてポジ型感光エネルギー線性被膜を形成する工程、

(3c) 該被膜上に、所望のパターンが得られるように活性エネルギー線又は熱線を、マスクを介して又は介さず直接に、離型性フィルムを通して、照射する工

程、

(4c) 次いで、離型性フィルムを剥離した後、照射部の被膜を現像処理により除去して、導電性パターン被膜を形成する工程を含む導電性パターン形成方法。

- 5 14. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型可視光線感光性ペースト組成物である請求項13に記載の方法。

15. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型紫外線感光性ペースト組成物である請求項13に記載の方法。

10

16. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、ポジ型感熱性ペースト組成物である請求項13に記載の方法。

- 15 17. 上記ポジ型感エネルギー線性ペースト組成物が、更に熱により融着する無機粉末を含有しており、且つ、工程(4c)の後に、焼成を行う請求項13に記載の方法。

18. 熱により融着する無機粉末が、ガラスフリットである請求項17に記載の方法。

20

25

要 約 書

本発明は、（１）基材上に、導電性粉末を含有するポジ型感エネルギー線性ペースト組成物を塗装し、乾燥して、ポジ型感エネルギー線性被膜を形成する工程、

- 5 （２）該被膜上に、所望のパターンが得られるように活性エネルギー線又は熱線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、（３）次いで、照射部の被膜を現像処理により除去して、導電性パターン被膜を形成する工程を含む導電性パターン形成方法、並びに

- 上記ペースト組成物を離型性フィルムに塗装、乾燥して得たドライフィルムを用
10 いて、同様の工程により導電性パターン被膜を形成する導電性パターン形成方法を提供するものである。

15

20

25

0909252.14904